

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2000年12月14日 (14.12.2000)

PCT

(10)国際公開番号
WO 00/75397 A1

(51)国際特許分類:
22/44, 22/00, F28F 19/06

C23C 22/40, 22/66,

(UEHARA, Toshiyuki) [JP/JP]. 吉田千穂子 (YOSIDA, Chizuko) [JP/JP]. 山崎悦子 (YAMAZAKI, Etsuko) [JP/JP]; 〒164-0014 東京都中野区南台5丁目24番15号 カルソニックカンセイ株式会社内 Tokyo (JP). 中田和也 (NAKADA, Kazuya) [JP/JP]; 〒103-0027 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本パークライジング株式会社内 Tokyo (JP).

(21)国際出願番号:

PCT/JP00/03529

(22)国際出願日:

2000年6月1日 (01.06.2000)

(25)国際出願の言語:

日本語

(74)代理人: 弁理士 三浦祐治 (MIURA, Yuji); 〒151-0053 東京都渋谷区代々木2丁目23番1号 ニューステートメナー1026 Tokyo (JP).

(30)優先権データ:

特願平11/157833 1999年6月4日 (04.06.1999) JP

04 Dec 01/30 mss

(81)指定国(国内): AU, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, HR, HU, ID, IL, IN, KR, KZ, LT, PL, RO, RU, SG, SI, SK, US, VN.

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): カルソニックカンセイ株式会社 (CALSONICKANSEI CORP.) [JP/JP]; 〒164-0014 東京都中野区南台5丁目24番15号 Tokyo (JP). 日本パークライジング株式会社 (NIHON PARKERIZING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒103-0027 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 Tokyo (JP).

(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(72)発明者: および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 上原稔之

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54)Title: HEAT EXCHANGER MADE OF ALUMINUM ALLOY ✓

(54)発明の名称: アルミニウム合金製熱交換器

WO 00/75397 A1

(57)Abstract: An aluminum alloy heat exchanger having a film which is free from the emission of an offensive odor, etc., can impart excellent corrosion resistance and hydrophilicity, and contains no harmful chromium. The heat exchanger comprises: a base comprising a tubing and fins and formed by molding an aluminum alloy; a first protective layer which is a chemical conversion coating formed on the base using a treating fluid containing (a) a water-soluble vanadium compound and (b) a fluorozirconium complex compound; and a second protective layer comprising a hydrophilic film formed by coating the first protective layer with a treating fluid which contains (c) a water-compatible polyvinyl alcohol type polymer having 40 mol% or more vinyl alcohol units and 0 to 60 mol%, excluding 60 mol%, at least one kind of additional addition-polymerized units different from the vinyl alcohol units, (d) a polyoxyethylene glycol having a weight-average molecular weight of 6,000 to 1,000,000, (e) a vanadium compound, and (f) a zirconium compound and in which the proportion of the zirconium contained in the compound (f) to the vanadium contained in the compound (e) is 40 to 350% by weight and then drying the treating fluid.

[統葉有]



(57) 要約:

異臭発生などがなく、優れた耐食性および親水性が付与でき、有害なクロムを含有しない皮膜が形成されたA 1 合金熱交換器を提供する。A 1 合金を成形加工したチューブおよびフィンを含む基材と、その上に水溶性V化合物(a)および、フルオロジルコニウム錯化合物(b)を含有する処理液を用いて形成された化成皮膜からなる第1保護層と、第1保護層の上に、40モル%以上のビニルアルコール単位と、前記ビニルアルコール単位とは異なる0～60モル%未満の少なくとも1種類の追加付加重合単位とを有するポリビニルアルコール系水性ポリマー(c)と、重量平均分子量が6,000～1,000,000であるポリオキシエチレングリコール(d)と、V化合物(e)と、Zr化合物(f)とを含有し、かつ、V化合物(e)中のVに対するZr化合物中(f)のZrの重量比率が40～350%である処理液を、塗布乾燥して形成された親水性皮膜からなる第2保護層を有する熱交換器。

明細書

アルミニウム合金製熱交換器

5 技術分野

本発明はアルミニウム合金製熱交換器、特に自動車用空調機器等に組み込んで使用するアルミニウム合金製チューブおよびフィンを有する熱交換器に関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明は、クロムを含有せず、優れた耐食性と親水性とが付与された皮膜を有するアルミニウム合金製熱交換器に関するものである。

10 背景技術

従来、アルミニウム合金材料をろう付けなどにより接合して形成された熱交換器の多くは、放熱あるいは冷却効果を向上させるために、放熱部および冷却部の表面積をできるだけ大きくとるように設計されており、しかも小型化を図るために、フィンの間隔が極めて狭くなっている。この為、蒸発器を稼働させたとき、大気中の水分がフィン間隔に凝縮し、フィン表面の疎水性が高いほど、凝縮水は水滴になり易く、フィン間隔で目詰まりを発生し易くなる。このため、フィン間隔の通風抵抗が増大し、熱交換効率を低下させ、また、水滴が空気下流側に飛散するという問題を生じる。そこで、水滴がフィン間隔に残り、目詰まりを起こさないように金属材料表面に親水性を付与し、水濡れ性を向上させる方法がいくつか提案され、実施されている。

アルミニウム合金性熱交換器表面に親水性を付与する方法としては、一般に無機化合物、特にアルカリ珪酸塩に有機高分子を付加または添加した皮膜を形成させるものと、有機高分子のみで構成される皮膜を形成させるものの2種類に大別されるが、どちらの方法も親水性以外にアルミニウム合金製熱交換器に必要とされる臭気性、該皮膜単独での耐食性は未だ不十分であり、この耐食性を付与するために前処理として化成処理を施す2コート法が一般に行われている。しかし、化成処理には、一般に人体に有害な6価クロムを含有するクロム酸クロメート処理やりん酸クロメート処理が使用されており、

耐食性は優れるものの、環境、廃水処理等に悪影響を及ぼす可能性があり、完全ノンクロメートシステムが熱望されている。

これらの問題を解決するために各種の方法が提案されており、例えば、特開昭63-171684号公報には「耐食性のある水性親水性処理剤の処理方法」が開示されている。これはアルミニウムまたはその合金材料上に、特定のモノマーから合成される樹脂により耐食性、親水性を付与する皮膜を形成するものである。しかしながら、この方法は親水性に問題があり、一般的に親水性皮膜の下地として使用されるケースが多いにすぎない。

さらに、特開平6-116527号公報には「アルミニウム材料の表面に親水性を付与する表面処理」が開示されている。これはアクリル酸モノマーとコロイダルシリカとバナジウム化合物からなる架橋剤により、耐食性、親水性を付与する皮膜を形成するものである。しかしながら、この方法は含有無機成分による影響により臭気性が不十分である。

さらに、特開平1-270977号公報には「親水性、耐食性、共に良好なアルミニウムまたはその合金の親水化処理方法」が開示されている。これは特定のポリマーP1と特定の官能基をもつポリマーP2と架橋剤とにより、耐食性、親水性を付与する皮膜を形成するものである。しかしながら、親水性皮膜中にクロム化合物を含有するもので環境上好ましくない。

このように、クロムを含有せずに、優れた耐食性と、長期に亘る親水持続性とを兼ね備えた皮膜が形成されたアルミニウム合金製熱交換器は未だ開発されていないのである。

発明の開示

本発明は、上記従来技術の有する問題点を解決するためのものである。より具体的に述べるならば、本発明はアルミニウム合金により形成された熱交換器において、凝縮水による熱交換効率の低下、水滴飛散、異臭発生、生産工程などの問題を解決し、かつ、優れた耐食性、親水性が付与でき、さらに有害なクロムを含有しない化成皮膜および親水化皮膜が形成された熱交換器を提供することを目的とするものである。

本発明者らは上記課題を解決するための手段について銳意検討した結果、

アルミニウム合金製熱交換器表面に、特定のバナジウム化合物と無機ジルコニウム化合物から形成された化成皮膜と、その上に、さらに特定のポリビニルアルコール系水性ポリマーと、特定の重量平均分子量のポリオキシエチレングリコール、および、特定の重量比率でバナジウム化合物とジルコニウム化合物を含む有機-無機複合皮膜を形成することにより、クロムを使用することなしにこれらの問題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明のアルミニウム合金製熱交換器は、アルミニウム合金を成形加工したチューブおよびフィンを含む基材と、その上に水溶性バナジウム化合物（a）および、フルオロジルコニウム錯化合物（b）を含有する処理液を用いて反応形成された化成皮膜からなる第1保護層と、この第1保護層の上に、40モル%以上のビニルアルコール単位と、前記ビニルアルコール単位とは異なる0～60モル%未満の少なくとも1種類の追加付加重合単位とを有するポリビニルアルコール系水性ポリマー（c）と、重量平均分子量が6,000～1,000,000であるポリオキシエチレングリコール（d）と、バナジウム化合物（e）と、ジルコニウム化合物（f）とを含有し、かつ、前記バナジウム化合物（e）中のバナジウムに対する前記ジルコニウム化合物中（f）のジルコニウムの重量比率が40～350%である処理液を、塗布乾燥して形成された親水性皮膜からなる第2保護層を有することを特徴とするものである。

なお、前記水溶性バナジウム化合物（a）は、バナジウムアセチルアセトネート及びバナジールアセチルアセトネートからなる群から選ばれる少なくとも1種の有機バナジウム錯化合物が好ましい。

また、前記第1保護層の皮膜重量は、10～2000mg/m²であり、かつバナジウム付着量が2～500mg/m²、ジルコニウム付着量が2～500mg/m²であるのが好ましい。また、前記第2保護層の皮膜重量は、30～5000mg/m²であり、かつバナジウム付着量が2～500mg/m²、ジルコニウム付着量が1～1750mg/m²であるのが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の内容を詳しく説明する。

本発明のアルミニウム合金製熱交換器はアルミニウム合金を成形加工したチューブ、およびフィンからなる基材の上に、化成皮膜と親水性皮膜が形成された構造のものである。

第1保護層は水溶性バナジウム化合物(a)と、フルオロジルコニウム錯化合物(b)とを含有する処理液を用いて、アルミニウム合金表面を化成処理して形成されたものである。ここで、水溶性バナジウム化合物(a)としては、メタバナジン酸、バナジン酸とそのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、硫酸バナジウム、硫酸バナジール、硝酸バナジウム、酢酸バナジウム等の無機バナジウム化合物や、バナジウムアセチルアセトネート、バナジールアセチルアセトネート等の有機バナジウム錯化合物が適用できるが、その中では有機バナジウム錯化合物を用いるのが好ましい。

次ぎにフルオロジルコニウム錯化合物(b)としは、ジルコニウムフッ化水素酸、ジルコニウムフッ化アンモニウム、ジルコニウムフッ化カリウム等が適用できる。

なお、これらの(a)、(b)の化合物の処理液中の配合量は特に制限はない。

第1保護層は前述のようにバナジウムおよびジルコニウムを含む複合化成皮膜であり、フルオロジルコニウム錯化合物はアルミニウム合金表面に、酸化物あるいはフッ化物の状態で析出し、さらに同時に析出したバナジウム化合物との間で形成される複合化成皮膜の骨格部分となるものと考えられる。バナジウムは素材であるアルミニウム合金との間で起こる酸化還元反応により皮膜に生じた欠陥部を補修する機能を有し、主に耐孔食性に効果を示す。一方、ジルコニウムにより形成された皮膜骨格は外部腐食因子の遮断性が高く、主に耐白錆性に効果を示す。これらの複合効果として、本第1保護層はクロムを含有することなしに優れた耐食性に寄与するものと考えられる。なお、バナジウム、ジルコニウムの各々の元素としての結合状態、高分子状態等の化成皮膜中の存在形態には特に限定はない。

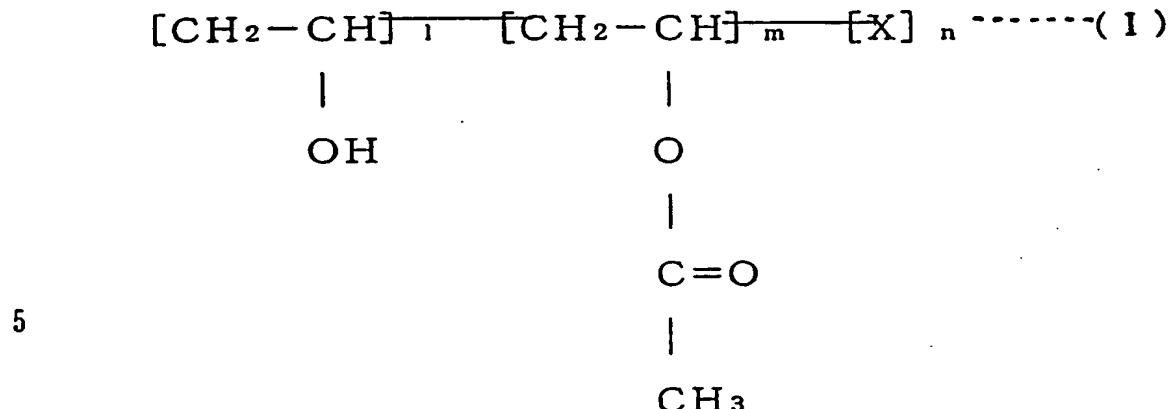
本発明で、第1保護層の皮膜重量は10～2000mg/m²が好ましく、より好ましくは50～500mg/m²の範囲である。この皮膜量が10mg/m²未満では、後述の保護層との密着性や耐食性が十分でなくなり、ま

た、皮膜重量が $2\,000\text{ mg/m}^2$ を越えるとその効果が飽和してコスト高となり、経済的に無駄となる。なお、皮膜重量が $2\,000\text{ mg/m}^2$ を超えると皮膜外観もムラが目立つようになり、また、第2保護層を形成した後の臭気性にも悪影響を与えるようになるため、これらの点からも皮膜重量は $2\,000\text{ mg/m}^2$ を上回らない方がよい。

なお、第1保護層のバナジウム付着量は $2\sim5\,000\text{ mg/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $10\sim3\,000\text{ mg/m}^2$ である。この付着量が 2 mg/m^2 を下回ると、耐孔食性が不足するようになり、また、ジルコニウム付着量は $2\sim5\,000\text{ mg/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $10\sim3\,000\text{ mg/m}^2$ であり、この付着量が 2 mg/m^2 を下回ると耐白錆性が不足するようになり、各々好ましくない。両元素とも付着量が各々 $5\,000\text{ mg/m}^2$ を上回ると、前述のように効果が飽和してコストの面で無駄となり、また、臭気性等に悪影響を与えるため、好ましくない。

本発明のアルミニウム合金製熱交換器表面の第1保護層は、第2保護層により被覆されるが、この第2保護層は、40モル%以上のビニルアルコール単位と、前記ビニルアルコール単位とは異なる0~60モル%未満の少なくとも1種類の追加付加重合単位とを有するポリビニルアルコール系水性ポリマー(c)と、重量平均分子量が $6,000\sim1,000,000$ であるポリオキシエチレングリコール(d)と、バナジウム化合物(e)と、ジルコニウム化合物(f)とを含有し、かつ、前記バナジウム化合物(e)中のバナジウムに対する前記ジルコニウム化合物中(f)のジルコニウムの重量比率が40~350%である処理液を塗布乾燥して得られる、有機-無機複合皮膜である。

本発明の第2保護層の40モル%以上のビニルアルコール単位と、前記ビニルアルコール単位とは異なる0~60モル%未満の少なくとも1種類の追加付加重合単位とを有するポリビニルアルコール系水性ポリマー(c)としては、一般式(I)で示されるポリビニルアルコール系重合体、前記式(I)のポリビニルアルコール系重合体とジケテンの反応生成物などの変性ポリマーから選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。



前記式（I）で示されるポリビニルアルコール系重合体については、ポリ酢酸ビニルの部分鹼化物および完全鹼化物、並びに、酢酸ビニルと他のモノマーの共重合物の部分鹼化物および完全鹼化物も包含し、酢酸ビニルと共に重合されるコモノマーの種類には格別の限定はない。

式（I）で示されるポリビニルアルコール化合物において、Xは酢酸ビニルおよびビニルアルコールとは異なる重合体単位を示し、1、m、nはそれぞれビニルアルコール単位、酢酸ビニル単位、酢酸ビニル以外の追加重合単位の重合モル数を示すものである。追加共重合位（X）の共重合モル% [$\{n / (1 + m + n)\} \times 100$] は40モル%以下であることが好ましく、30モル%以下であることがより好ましい。また式（I）のポリビニルアルコール系重合体において、酢酸ビニル重合単位の共重合モル比 [$\{m / (1 + m + n)\} \times 100$] は20モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であることがより好ましい。この共重合モル比率が過大になると、得られるポリビニルアルコール化合物の水溶性が低下して、不十分になることがある。ビニルアルコール重合単位の重合モル% [$\{1 / (1 + m + n)\} \times 100$] は上記2種の追加重合単位のモル%から、40～100モル%の間となる。

25 前記のポリビニルアルコール系水系ポリマー(c)は当該第2保護層の主骨格をなす成分であり、水酸基は追加重合単位や後述するジルコニウムと架橋反応を起こして第2保護層に耐水性を発現させ、かつ、反応に寄与しなかつた水酸基が第2保護層の親水性を補助する。

本発明の第2保護層の第2の成分であるポリオキシエチレングリコール
30 (d) は、その重量平均分子量が6,000~1,000,000にあるこ

とが好ましい。

前記ポリオキシエチレングリコール（d）は、後述するジルコニウム化合物（f）中のジルコニウムイオンと高分子錯体を形成して第2保護層中に固定化され、良好な親水性を発現させるとともに、アセトアルデヒドのように皮膜表面に吸着して臭気性を悪化させる物質の吸着を防止し、良好な耐臭気性を発現させる。

前記ポリオキシエチレングリコール（d）の重量平均分子量が6,000未満の場合は水濡れ時の第2保護層への固定率が低くなつて親水性・耐臭気性の持続性が不充分となり、一方、重量平均分子量が1,000,000以上の場合は、親水性・耐臭気性への影響はないが、水への溶解に多大な時間が必要になるため処理液製造時のコストが高くなつて経済的に無駄となり、各々好ましくない。

本発明の第2保護層の第3の成分であるバナジウム化合物（e）としては、とりうる価数のバナジウムを含有する無機及び有機化合物を使用できるが、4価および5価のバナジウムがより好ましい。使用できるものとしては、例えば、メタバナジン酸、バナジン酸とその塩（ナトリウム、カリウム、アンモニウム）、五酸化バナジウム等の酸化バナジウム、バナジウムアセチルアセトネート、バナジルアセチルアセトネート等の有機バナジウム化合物、硫酸バナジール、硫酸バナジウム、硝酸バナジール、硝酸バナジウム、酢酸バナジウム、重りん酸バナジウム等があげられる。

第2保護層中のバナジウムは、第1保護層中のバナジウムと同様に主に耐孔食に効果を示す。バナジウムは腐食環境中で皮膜から徐々に流れ出し、皮膜の欠陥部における基材アルミニウムの腐食溶解（酸化）に伴つて還元・高分子化し、欠陥部に皮膜を再形成することにより腐食因子から基材アルミニウムを遮断するという、クロメート皮膜に似た自己補修作用をもつと考えられる。また、後述するジルコニウムと第2保護層中で難溶性化合物を形成すると思われる。

次ぎに、本発明の第2保護層の第4の成分であるジルコニウム化合物（f）は、炭酸ジルコニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムカリウム、硝酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、酢酸ジルコニル、ジルコンフッ酸およびその塩等

を使用することができる。

第2保護層中のジルコニウムは、酸素を介してジルコニウム同士およびポリビニルアルコール系水性ポリマー中の水酸基と架橋反応を起こして緻密な皮膜骨格を形成して外部腐食因子から基材を遮蔽し、第1保護層中のジルコニウムと同様に主に耐白錆に効果を示す。また、ジルコニウムは前述のように第2保護層中でバナジウムと難溶性化合物を形成し、バナジウムの腐食環境における溶出速度を制御する役割をもつ。バナジウムに対するジルコニウムの重量比率は40～350%の間にあることが好ましい。これが40%未満の場合は腐食環境下におけるバナジウムの溶出速度が速くなりすぎ、初期10は優れた耐食性を示すものの持続性が劣るようになる。一方、350%を越えるとその効果が飽和して経済的に無駄となる。

なお、本発明の第2保護層においては、皮膜中の前記各成分(c)～(f)の含有比率は、(c)のポリビニルアルコール系ポリマー100重量部に対して、(d)のポリオキシエチレングリコールを10～1000重量部、15(e)のバナジウム化合物をバナジウムイオン換算で1～200重量部、(f)のジルコニウム化合物をジルコニウムイオン換算で0.4～700重量部の範囲にある皮膜とすることが好ましい。

さらに、本発明の第2保護層には、その効果を損なわない範囲で、第5の成分として防菌剤および／又は防黴剤、水性エポキシ等の樹脂架橋剤および20界面活性剤等の添加剤(g)が含有されていてもよい。

防菌剤、および／または防黴剤は、バクテリア等の繁殖による腐敗臭の発生防止性を付与するために添加されるが、本発明に用い得る防菌剤、防黴剤は、本発明の第2保護層形成のための乾燥工程において、処理剤の溶媒である水を除去する際の加熱に耐え得るもの、すなわち、分解点が100℃以下、25より好ましくは150℃以下の防菌剤、防黴剤であることが望ましい。

防菌剤、防黴剤の含有量は、第2保護層のポリマー成分(c)および(d)の合計重量100重量部に対して0.1～70重量%であることが好ましく、より好ましくは0.3～50重量%であり、さらに好ましくは0.5～30重量%である。0.1重量%未満では効果の持続性が不十分となり、一方、3070重量%を越えると皮膜の耐水性が悪くなる。

樹脂架橋剤は、主に、ポリビニルアルコール系水性ポリマー（c）中の水酸基やポリオキシエチレングリコールの末端水酸基と反応して第2保護層の三次元構造化を補助するために添加されるが、本発明に用い得る樹脂架橋剤は、水性エポキシ等のポリグリシジル化合物やブロック化イソシアネート、
5 ポリメチロール化合物やグリオキザール等のアルデヒド類が望ましい。これらにより、必要に応じて第2保護層にさらなる耐水性を付与することができる。

樹脂架橋剤の含有量は、皮膜中のポリマー成分（c）と（d）の合計重量100重量部に対して、0.1～70重量%の添加量で用いられるのが好ま
10 しい。樹脂架橋剤含有量が0.1重量%未満では架橋効果が乏しく、70重量%を超えると皮膜が硬くなり過ぎて脆くなり、密着性の点で好ましくない。

界面活性剤は、第2保護層の平滑性発現の補助のために必要に応じて添加され、特に種類は限定されないが、含有量は皮膜中のポリマー成分（c）および（d）の合計重量100重量部に対して0.1～70重量%であること
15 が好ましく、より好ましくは0.3～50重量%であり、さらに好ましくは0.5～30重量%である。0.1重量%未満ではその効果が発現しにくく、一方、70重量%を超えると皮膜の耐水性が悪くなる。

本発明の第2保護層においては、その皮膜重量が30～5000mg/m²であることが好ましく、より好ましくは40～3500mg/m²、さらに好ましくは50～2500mg/m²である。皮膜重量が30mg/m²未満では耐食性が不十分になり、また親水性・臭気性にも悪影響を与える。一方、皮膜重量が5000mg/m²を超えるとその効果が飽和し、経済的に無駄となる。

また、本発明の第2保護層中のバナジウム化合物量とジルコニウム化合物量は、バナジウム元素およびジルコニウム元素として、その付着量が各々2～500mg/m²および1～1750mg/m²であることが好ましく、より好ましくは各々2～250mg/m²および1～875mg/m²である（バナジウム元素に対するジルコニウム元素の重量比率は40～350%であること）。バナジウム付着量およびジルコニウム付着量が各々2mg/m²および1mg/m²未満では、前記耐食性が劣るようになり、一方、500

mg/m^2 および 1750 mg/m^2 を超えるとその効果が飽和し、経済的に無駄である。

次に、本発明の皮膜形成方法について説明する。はじめに、アルミニウム合金製熱交換器表面を一般的なアルカリ、酸等を用いて清浄化する表面調整が行われる。この方法について特に限定はない。続いて、化成処理を施して前記第1保護層を熱交換器表面に形成させる。さらに、前記第2保護層を熱交換器表面に形成させるために、前記成分(c)～(f)および/または添加剤を含む処理液を塗布する。塗布方法に特に限定はないが、浸漬法が一般的に多用される。また、最後の塗布後の皮膜形成のためには乾燥工程を必要とするが、これについても特に限定はなく、通常は熱風乾燥炉などを用いて温度 $80^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ で乾燥するのが好ましい。

実施例

15 本発明を、下記実施例によりより具体的に説明する。但し、これらの実施例は、本発明の範囲を特に限定するものではない。

実施例1～9および比較例1～9の各々において、アルミニウム合金製熱交換器を下記に示した表面調整に供し、次に下記成分を含む第1保護層を熱交換器表面に形成させ、さらにその上に下記成分を含む第2保護層形成させた後に、下記に記載の試験を実施した。但し、防止菌性・防黴性については供試材として市販のA1-Mn系合金板 (JIS-A3004、 $70\text{mm} \times 150\text{mm}$ 、板厚0.12mm) を使用した。

(1) 表面調整

供試料に対し、下記のような表面調整を行った。

25 供試料を 60°C に保たれた市販の弱アルカリ脱脂剤 (登録商標: ファインクリーナー315、日本ペーカライジング株式会社製) の3重量%水溶液中に90秒間浸漬して、油分等の表面の汚染物を除去し、これを水道水で水洗した。その後、10重量%の10%硫酸に室温で90秒間浸漬し、水道水で水洗した。

30 (2) 化成処理 (第1保護層形成)

実施例1～9および比較例1～9について、上基の表面調整された供試料を、下記に示した成分を含む化成処理液中に（表1）および（表2）に示した条件で浸漬し、（表1）および（表2）に示した皮膜重量の第1保護層を形成した後、水道水で水洗した。

5 (3) 化成処理液の成分

上記化成処理には、下記に示した成分を含む化成処理液を用いた。

(a) 水溶性バナジウム化合物

①バナジールアセチルアセトネート [$(C_5H_7O_2)_2VO$]

②バナジウムアセチルアセトネート [$(C_5H_7O_2)_3V$]

10 ③メタバナジン酸アンモニウム [NH_4VO_3]

(b) フルオロジルコニアム錯化合物

①ジルコニアムフッ化水素酸 [H_2ZrF_6]

②ジルコニアムフッ化アンモニウム [$(NH_4)_2ZrF_6$]

比較例の番号9は第1保護層形成の化成処理に市販のりん酸ジルコニアム系化成処理剤（登録商標：アロジン404、日本パーカライジング株式会社製）の2%水溶液を（表2）に示した条件で用いて、（表2）に示したようなジルコニアム付着量のりん酸ジルコニアム皮膜を形成させた。

(4) 親水性処理（第2保護層形成）

上記の化成処理が施されたアルミニウム合金製熱交換器を下記に示した成分を含む親水性処理液に30秒間浸漬して液切りをした後に、150℃で30分間乾燥し、（表1）および（表2）に示した皮膜重量の第2保護層を形成させた。

(5) 親水性皮膜の成分

上記親水性処理は下記成分および添加剤からなる皮膜を形成させた。皮膜組成を（表1）および（表2）に示す。

(c) ポリビニルアルコール系水性ポリマー成分

①準完全ケン化型ポリビニルアルコール（鹹化度：90mol%、分子量：10万）

②5mol%—ジケテン処理ポリビニルアルコール

30 （鹹化度：90mol%、分子量：5万）

(d) ポリオキシエチレングリコール

①ポリエチレングリコール 20000 (重量平均分子量: 2万)

②ポリエチレンオキサイド (重量平均分子量: 30万)

(e) バナジウム化合物

5 ①メタバナジン酸ナトリウム [NaVO₃]②メタバナジン酸アンモニウム [NH₄VO₃]

(f) ジルコニウム化合物

①ジルコニウムフッ化水素酸 [H₂ZrF₆]②ジルコニウムフッ化アンモニウム [(NH₄)₂ZrF₆]10 ③炭酸ジルコニウムアンモニウム [(NH₄)₂Zr(CO₃)₃]

(g) 添加剤

(防菌・防黴)

①ソジウム-2-ピリジンチオール-1-オキサイド

(樹脂架橋剤)

15 ②グリセロールジグリシジルエーテル (水性エポキシ架橋剤)

(界面活性剤)

③ポリオキシエチレンアルコールエーテル (非イオン性界面活性剤)

(HLB 値 = 12)

(6) 試験および評価

20 実施例1～8、比較例1～8の各々において作製された供試処理材について下記の試験、および評価を行った。試験結果を(表3)および(表4)に示す。

(皮膜重量)

蛍光X線分析装置、表面炭素分析装置で皮膜重量を測定した。

25 (耐食性)

JIS-Z-2371に基づく塩水噴霧試験において、240時間噴霧後の熱交換器フィン部の白錆発生状態を評価した。

評価基準

◎: 白錆発生なし

30 ○: 白錆発生面積 10%未満

△：白鏽発生面積 10～30%未満

×：白鏽発生面積 30%以上

(親水性)

室温で流水に 72 時間浸漬後に 80°C で 1 時間乾燥させ、熱交換器フィン

- 5 部の接触角を、画像処理式接触角計 CA-X（協和界面化学（株）製）を用いて測定した。

(臭気性)

室温で流水に 72 時間浸漬後に 80°C で 1 時間乾燥させ、臭気の嗅ぎとり評価を行った。

10 評価基準

○：臭気を感じない

△：やや臭気を感じる

×：明らかに臭気を感じる

(防菌性・防黴性)

- 15 供試処理材を室温で流水に 72 時間浸漬後、80°C で 1 時間乾燥させ、この処理材を 4 cm 角に切断した。その試料表面に、栄養源として、細菌については Nutrient Broth を、カビについてはヘプトンとグルコースの 1 : 1 混合液を、付着させ、その上に下記の菌の混合懸濁液を噴霧し、30 ± 2°C で 14 日間培養した。培養後の処理材から菌を滅菌水に抽出し、これについて
- 20 希釈培養法を用いて菌数測定を行った。

評価基準

○：菌数 102 未満個 / m²

△：菌数 102 以上 105 未満個 / m²

×：菌数 105 以上個 / m²

25 使用した菌

細菌 Escherichia coli, Bacillus subtilis

Pseudomonas aeruginosa

カビ Aspergillus niger, Penicillium citrinum

Cladosporium cladosporioides

30 (7) 試験結果

表3、4の結果から明らかなように本発明の第1保護層と第2保護層を有したアルミニウム製熱交換器の実施例1～9は、優れた耐食性を示し、耐久試験条件下でも優れた親水性、異臭発生防止性を有していた。

これに対して、第1保護層にバナジウム化合物(a)またはフルオロジルコニウム錯化合物(b)を用いなかった比較例1～3では、耐食性が不良であった。第2保護層にポリビニルアルコール系水性ポリマー成分(c)を使用しなかった比較例4では、皮膜の耐久性が乏しく、耐食性、親水性、および異臭発生防止性が不良であった。ポリオキシエチレングリコール(d)を使用しなかつた比較例5では、得られた皮膜の親水性が不十分であり、また、バナジウム化合物(e)を使用しなかつた比較例6では得られた皮膜の耐食性が劣っていた。ジルコニウム化合物(f)を使用しなかつた比較例7では耐食性が劣っており、また、異臭発生防止性も若干悪かった。ジナジウムに対するジルコニウムの重量比率が40%未満の比較例8では、耐食性が十分ではなく、また、第1保護層にりん酸ジルコニウム系皮膜を用いた比較例9でも耐食性が不十分であった。

産業上の利用可能性

本発明の第1保護層および第2保護層を表面に形成させることにより、各保護層をクロムを含有することなしに、長期にわたって優れた耐食性、親水性、異臭発生防止性を有するアルミニウム合金製熱交換器を実現することができる。

(表1)

実施例1～9における化成皮膜の皮膜重量、処理条件および親水性皮膜の組成および皮膜量

実 施 例 (a)	化成皮膜(第1保護層)			処理条件			皮膜組成(皮膜中重量%)			親水性皮膜(第2保護層)			
	(b)	V皮膜量 (mg/m ²)	Zr皮膜量 (mg/m ²)	層皮膜量 (mg/m ²)	温度 (℃)	時間 (分)	(c)	(d)	(e)	(f)	V付着量 (mg/m ²)	Zr付着量 (mg/m ²)	皮膜重量 (mg/m ²)
							(1)	(2)	(3)	(4)			
1	①	3.5	6.5	2.80	60	120	①	①	①	①	1.0	2.5	3.70
2	②	1.5	5.0	1.80	50	90	①	①	①	①	1.2	3.0	4.50
3	①, ②	8.0	4.5	4.00	35	300	①	①	①	①	8	.20	3.00
4	③	5.0	4.5	3.20	60	90	①	①	①	①	1.5	3.8	5.60
5	①	3.0	7.0	2.85	60	120	①	②	①	②	③	2.8	1.4
6	①	3.0	6.5	2.60	60	120	①	②	②	①	②	4.0	4.80
7	①	3.5	6.5	2.80	60	120	②	①	②	②	2.1	4.2	3.30
8	①	3.0	6.0	2.45	60	120	②	②	①	③	②	1.3	4.0
9	①	3.5	7.0	2.95	60	120	②	②	①	③	1.0	3.5	1.90

(表2)

比較例1～9における化成皮膜の皮膜重量、処理条件および親水性皮膜の組成および皮膜量

比較 例	化成皮膜（第1保護層）				皮膜組成（皮膜中重量%）				親水性皮膜（第2保護層）				
	(a)	(b)	V皮膜量 (mg/m ²)	Zr皮膜量 (mg/m ²)	層皮膜量 (mg/m ²)	処理条件		(c)	(d)	(e)	(f)	V付着量 (mg/m ²)	Zr付着量 (mg/m ²)
						温度 (°C)	時間 (秒)						
1	①	-	70	-	155	50	90	①	①	①	①	1.0	2.5
2	-	①	-	200	350	70	60	①	①	①	①	1.0	2.5
3	③	-	85	-	250	70	60	①	①	①	①	1.0	2.5
4	①	①	35	65	275	60	120	-	①	①	①	1.5	3.7
5	①	①	30	65	265	60	120	①	-	①	①	2.0	6.0
6	①	①	40	70	310	60	120	①	②	②	③	5.0	3.1
7	①	①	35	70	290	60	120	②	①	②	②	4.0	-
8	①	①	30	55	240	60	120	①	①	①	①	3.0	9
9	-	-	-	50	125	50	60	①	①	①	①	2.0	5.0
								(17)	(12)	(4)	(3)		
								(50)	(50)	(19)	(7)		
								(44)	(37)	(12)	(4)		
								(55)	(50)	(24)	(7)		
								(55)	(55)	(19)	(7)		
								(55)	(55)	(15)	(5)		
								(55)	(55)	(15)	(5)		
								(20)	(7)	(18)	(18)		

(表3)

実施例1～9の試験結果

実施例	耐食性	試験結果			
		親水性(対水接触角;°)		異臭発生 防止性	抗菌性
		初期	流水72時間後		
1	◎	<5	20~25	○	○
2	◎	<5	18~24	○	○
3	○	<5	21~27	○	○
4	○	<5	17~22	○	○
5	○	<5	15~19	○	×
6	◎	<5	17~21	○	○
7	◎	<5	15~20	○	×
8	◎	<5	23~28	○	○
9	◎	<5	19~26	○	×

(表4)

比較例1～9の試験結果

比較例	耐食性	試験結果			
		親水性(対水接触角;°)		異臭発生 防止性	抗菌性
		初期	流水72時間後		
1	△	<5	19～23	○	○
2	△	<5	22～26	○	○
3	×	<5	18～21	○	○
4	×	<5	41～52	×	△
5	○	21～25	38～45	○	×
6	△	<5	15～20	○	○
7	×	<5	17～21	△	×
8	△	<5	20～24	○	×
9	×	<5	20～23	△	×

請 求 の 範 囲

1. アルミニウム合金を成形加工したチューブおよびフィンを含む基材と、
5 その上に水溶性バナジウム化合物（a）および、フルオロジルコニウム錯
化合物（b）を含有する処理液を用いて反応形成された化成皮膜からなる
第1保護層と、この第1保護層の上に、40モル%以上のビニルアルコー
ル単位と、前記ビニルアルコール単位とは異なる0～60モル%未満の少
なくとも1種類の追加付加重合単位とを有するポリビニルアルコール系水
10 性ポリマー（c）と、重量平均分子量が6,000～1,000,000
であるポリオキシエチレングリコール（d）と、バナジウム化合物（e）
と、ジルコニウム化合物（f）とを含有し、かつ、前記バナジウム化合物
（e）中のバナジウムに対する前記ジルコニウム化合物中（f）のジルコ
ニウムの重量比率が40～350%である処理液を、塗布乾燥して形成さ
れた親水性皮膜からなる第2保護層を有することを特徴とするアルミニウ
ム合金製熱交換器。
2. 前記水溶性バナジウム化合物（a）が、バナジウムアセチルアセトネー
ト、バナジールアセチルアセトネットからなる群から選ばれる少なくとも
20 1種の有機バナジウム錯化合物である、請求項1に記載のアルミニウム合
金製熱交換器。
3. 前記第1保護層の皮膜重量が10～2000mg/m²であり、かつバ
ナジウム付着量が2～500mg/m²、ジルコニウム付着量が2～50
25 0mg/m²である、請求項1に記載のアルミニウム合金製熱交換器。
4. 前記第2保護層の皮膜重量が30～5000mg/m²であり、かつバ
ナジウム付着量が2～500mg/m²、ジルコニウム付着量が1～17
30 50mg/m²である、請求項1に記載のアルミニウム合金製熱交換器。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C23C22/40, C23C22/66, C23C22/44, C23C22/00,
F28F19/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C23C22/00-22/86, F28F19/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1999	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, 15020, A (OXY METAL IND CORP), 11 October, 1980 (11.10.80) & JP, 55-131176, A	1-4
A	JP, 1-208477, A (NIPPON PAINT CO., LTD.), 22 August, 1989 (22.08.89) (Family: none)	1-4
A	JP, 1-306575, A (Mitsubishi Aluminum Co., Ltd.), 11 December, 1989 (11.12.89) (Family: none)	1-4
A	JP, 9-178392, A (SHOWA ALUMINUM CORPORATION), 11 July, 1997 (11.07.97) (Family: none)	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 June, 2000 (28.06.00)Date of mailing of the international search report
11 July, 2000 (11.07.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/03529

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C23C22/40, C23C22/66, C23C22/44, C23C22/00
F28F19/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C23C22/00-22/86, F28F19/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1999年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 15020, A (OXY METAL IND CORP) , 11. 10月. 1980 (11. 10. 80) & JP, 55-131176, A	1-4
A	JP, 1-208477, A (日本ペイント株式会社) , 22. 8 月. 1989 (22. 08. 89) (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 1-306575, A (三菱アルミニウム株式会社) , 1 1. 12月. 1989 (11. 12. 89) (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 9-178392, A (昭和アルミニウム株式会社) ,	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理
論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで發明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 06. 00

国際調査報告の発送日

11.07.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4 E 9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/03529

C(続き) .	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	11. 7月. 1997 (11. 07. 97) (ファミリーなし)	